

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

**ANODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE  
SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREOF**

Patent Number: JP2001256967  
Publication date: 2001-09-21  
Inventor(s): OHARA MUNEHARU; ISHIDA SHINTARO  
Applicant(s): MITSUI MINING & SMELTING CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP2001256967  
Application Number: JP20000069245 20000313  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01M4/02; C23C18/50; H01M4/04; H01M4/38  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an anode material having high capacity and capable of charge and discharge at high rate, and the method thereof.

**SOLUTION:** The anode material for a nonaqueous electrolyte secondary battery is formed by applying alloy electrolyteless plating on a copper foil as an anode substrate. The directly alloy electrolyteless plating is selected from Sn-Ni, Zn-Ni, and Sn-Co. In the manufacturing method of the anode material, reducing agent for plating is to be a boron hydride compound or a hypophosphite compound so that B or P is included. Furthermore, plating having different compositions in the interior layer and the exterior layer of a copper foil is performed. In the manufacturing method, by heat treatment of the plate coat according to necessity, the plate can be an intermetallic compound.

---

Data supplied from the esp@cenet database -.12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-256967

(P2001-256967A)

(43) 公開日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

(51) IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	4/02 D
C 2 3 C	18/50	C 2 3 C	18/50 5 H 0 5 0
H 0 1 M	4/04	H 0 1 M	4/04 A
	4/38		4/38 Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-69245 (P2000-69245)

(22) 出願日 平成12年3月13日 (2000.3.13)

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 大原 宗治

広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金

属鉱業株式会社電池材料研究所内

(72) 発明者 石田 新太郎

広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金

属鉱業株式会社電池材料研究所内

Fターム (参考) 4K022 AA02 AA31 AA43 BA32 CA06

DA01 DB02 DB03 DB14 EA01

5H050 AA02 AA19 BA15 BA17 CA17

CB11 CB13 DA07 FA18 GA02

GA24

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極材料およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高容量でハイレートでの充放電可能な負極材料とその製造方法の提供。

【解決手段】 負極基材である銅箔の上に直接合金無電解メッキを実施したものである、非水電解質二次電池用負極材料。上記合金無電解メッキは Sn-Ni、Zn-Ni、Sn-Co から選ばれる。また、メッキ還元剤を水素化硼素化合物あるいは次亜リン酸化合物とすることで、B あるいは P を含有させる、上記負極材料の製造方法。及び、銅箔の内層と外層とで異なる組成のメッキを実施する。上記負極材料の製造方法。上記製造方法では必要に応じてメッキ被膜を熱処理することにより金属間組成物とすることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】負極材料として、合金無電解メッキを実施した銅箔を用いることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項2】合金無電解メッキが、 $\text{Sn-Ni}$ 、 $\text{Zn-Ni}$ 、 $\text{Sn-Co}$ から選ばれた請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項3】銅箔に合金無電解メッキを施した後、該メッキ皮膜を熱処理し、金属間化合物とすることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項4】メッキ還元剤を水素化硼素化合物とすることでBを含有させることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項5】メッキ還元剤を次亜リン酸化合物とすることでPを含有させることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項6】銅箔上にSn、Inを無電解メッキで被覆し熱処理を実施することで $\text{Cu-Sn}$ 、 $\text{Cu-In}$ の金属間化合物相を生成させることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項7】銅箔の内層と外層とで異なる組成でメッキを実施することを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解質二次電池の、特に負極材料およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】非水電解質二次電池は小型軽量でかつエネルギー密度が高いという特徴を有しているため、機器のポータブル化、コードレス化が進む中で需要が急増しつつある。従来の非水電解質二次電池は正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウム含有金属酸化物が知られており、負極活物質としては金属リチウム、リチウム合金やリチウムを吸蔵放出可能な黒鉛材料等が用いられている。さらに放電容量が大きな負極材料として特開平5-159780や特開平11-25973に示されているような $\text{FeSi}_2$ や $\text{Fe}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Si}_2$ のような金属間化合物が提案されている。さらには特開平9-63651にはSiまたはSn合金が特開平10-223221にはLiと合金化する金属と合金化しない半金属、金属との金属間化合物が提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の方法では所定の量秤量した材料を混合し融点以上の高温で熔融しアトマイズやメルトスピン法あるいは鋳造後粉碎して所定の粒度にして負極活物質として使用されていた。また文献（電気化学 p1291 vol166 No12 1998 坂口他）に示すように高エネルギーのボールミルを用いてメカニカルミ

リングを実施して微細結晶化する方法が提案されている。そのため製造に関わる装置が高価でエネルギーコストが高くなる問題を有していた。またこれらの金属間化合物は電気伝導度が小さくかつリチウムの挿入脱離の抵抗も大きいため負極作成の際に導電剤や結着剤の選定や成膜をうまく行わないとハイレートでの充放電が困難であるという問題を有していた。本発明はこれらの問題を解決して低エネルギーコストで簡便な装置で製造可能であり、ハイレート特性の優れた金属間化合物負極材料を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】これらの問題を解決するため、本発明の非水電解質二次電池用負極材料は負極基材である銅箔の上に直接無電解合金めっきを実施したものであり、非常に少ないエネルギーと簡単な工程によって負極材料を製造することが可能となった。よって、本発明は、負極材料として、合金無電解メッキを実施した銅箔を用いることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料である。また、合金無電解メッキが、 $\text{Sn-Ni}$ 、 $\text{Zn-Ni}$ 、 $\text{Sn-Co}$ から選ばれた前記記載の非水電解質二次電池用負極材料である。また、銅箔に合金無電解メッキを施した後、該メッキ皮膜を熱処理し、金属間化合物とすることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法である。

【0005】また、メッキ還元剤を水素化硼素化合物とすることでBを含有させることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法である。また、メッキ還元剤を次亜リン酸化合物とすることでPを含有させることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法である。また、銅箔上にSn、Inを無電解メッキで被覆し熱処理を実施することで $\text{Cu-Sn}$ 、 $\text{Cu-In}$ の金属間化合物相を生成させることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法である。また、銅箔の内層と外層とで異なる組成でメッキを実施することを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料の製造方法である。

【0006】本発明に於いては合金メッキが可能でありリチウムと合金化するSn、Zn、Inとリチウムと合金化しないNi、Coの組み合わせによる合金を適用することにより高容量でハイレートでの充放電可能な負極材料の製造が可能である。さらに必要に応じてメッキ皮膜を熱処理することにより金属間化合物とする事も可能である。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に於いては上記のようにSn、Zn、Inの1種およびNi、Coのうち少なくとも1種とからなる合金を銅箔の上に直接無電解めっきにより作成した負極活物質として使用することにより、高容量の負極が得られた。リチウムと容易に合金化する金属としてZn、C

10

20

30

40

50

d, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi等があげられるが、水溶液から無電解めつき可能であること、廃棄の際に公害問題を起こさないこと等を考慮するとSn, Zn, In等が選ばれる。

【0008】リチウムと合金化しない金属、半金属元素としてTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ta, W, 貴金属等があげられるが上記Sn等と合金無電解メッキ可能な一般的な元素としてはNi, Coが選択される。これらの無電解合金めつき皮膜はSnやNiが均一にまざりあった状態で析出しているため特開平11-25973や特開平10-223221らに述べられているようなメルトスピン法やメカニカルアロイイングのような複雑な工程を取って結晶の微細化をする必要が無い。また浴組成や浴温度、添加剤等のメッキ条件を検討することにより析出する結晶粒子径および析出形態をコントロールすることが可能となる。

【0009】無電解合金メッキ浴としては通常の文献にある組成のものが使用可能である。一般的にはSn合金系・Zn合金系にはアルカリ浴が使用可能である。無電解メッキ皮膜を用いた場合には合金皮膜中にPやBを多量に導入することにより結晶格子を歪ませ、リチウムの吸脱蔵をより容易にすることが可能である。基材の銅箔は通常非水電解質二次電池に用いられるもので問題ないが、圧延銅箔、電解銅箔が使用可能である。その厚みは電池の構成上必要な厚さと強度を保有している必要がある。圧延銅箔では厚さ12μmから18μmであり電解銅箔では厚さ9μmから18μmの表面粗度の低い箔が用いられる。

【0010】めっきの厚さは負極として要求される容量を確保できる厚さが必要となるが、無電解メッキできる皮膜の厚さに規制されるためあまり厚いものは工業的には困難である。通常2μmから50μm程度で使用される。さらに加熱処理を施して金属間化合物とした場合にはあまり厚い皮膜の場合はPやBを含んだ金属間化合物のため皮膜が著しく硬くなり電池作成の際に旋回巻き取りが困難になる問題を有している。そのため好ましくは5μmから20μmで使用される。

【0011】加熱処理に関してはメッキ皮膜が30μm前後とすでに薄い膜状であるため非常に短時間での加熱で金属間化合物化が可能となる。またあまりに高温で処理した場合には基材の銅箔とも合金化が進行するため好ましくない。単一金属を無電解メッキした場合には基材

の銅箔との合金化を加熱により実施する事が可能である。加熱処理装置としては酸化しないように雰囲気制御された電気炉が一般的であるが、処理対象が無電解めつき皮膜であり熱容量が小さいのでゴールドファーネスのような反射式加熱炉を使用してめっき箔を連続的に加熱することも可能である。

【0012】無電解メッキの際にメッキ初めと終わりに於いてメッキ条件を変化させて析出皮膜の組成を変化させたり、浴組成の異なるメッキ浴を用いて連続的にメッキすることで内部と外部の皮膜組成を連続的に変化させることが可能である。このような皮膜は通常傾斜組成皮膜と呼ばれる。例えばNi-Sn系では内部はNi<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>の金属間化合物相当の組成とし、外部はNi<sub>3</sub>SnのようにSn含有量の少ない合金とすることでLiの吸脱蔵による格子の変化の影響を抑えることが可能となる。

【0013】更に内層と外層のメッキ浴組成を全く変えることで多層皮膜とすることも可能である。例えば内部に陰極活物質としてのNi-Sn皮膜を無電解メッキし、外層部分にポーラスで高純度な無電解ニッケルメッキを薄く実施することによりリチウムの吸脱蔵に伴うめつき皮膜の剥離を防止することも可能となる。

#### 【0014】

##### 【実施例】実施例1

硫酸ニッケル35g/L塩化第2錫35g/Lクエン酸ナトリウム85g/L塩化アンモニウム50g/L28%アンモニア水50ml次亜リン酸ナトリウム10g/Lを水に溶解しNi-Sn-P無電解合金メッキ浴を作成した。電解銅箔は通常の触媒化処理である塩化錫-パラジウム溶液浸漬の後、弱く攪拌を実施した無電解メッキ浴に浸漬し90℃において20分間めつきを実施した。メッキ皮膜は膜厚20μmでNi45%Sn52%P3%含有したものが得られた。X線回折により皮膜組織を同定したところNi, Ni-PおよびSnのピークが確認された。電池特性は2極モデルセルを用いて0.2mmの金属リチウムを対極にし円盤状に切り抜いた試験極との間には市販のセパレーター（ポリプロピレン製25μm）を挟み、電解液には1モルLiBF<sub>4</sub>/PC+EMCを使用して評価した。電位走査は0.05V~1.2V対Liの間で実施した。評価結果を表1に示す。

#### 【0015】

##### 【表1】

実施例	皮膜組成 (wt%)	熱処理	容量密度 (mAh/g)	質量密度 (mAh/cm <sup>3</sup> )
1	45Ni-52Sn-3P	なし	180	1260
2	61Ni-35Zn-4P	なし	125	900
3	43Co-54Sn-3P	なし	185	1370
4	45Ni-52Sn-3P	有り	195	1370
5	47Ni-52Sn-1B	なし	184	1330
6	100In	有り	150	1080
7	45Ni-52Sn-3P/Ni	なし	170	1190

## 【0016】実施例2

塩化ニッケル35g/L塩化亜鉛7g/Lクエン酸ナトリウム118g/L次亜リン酸ナトリウム64g/Lを水に溶解しアンモニア水でpHを10に調整した。電解銅箔に通常の触媒化処理を実施の後、弱く攪拌したメッキ浴に浸漬し65℃において20分間メッキを実施した。メッキ皮膜は膜厚15μmでニッケル61%亜鉛35%P4%含有した物が得られた。X線回折により被膜組織を同定したところNi、Ni-P、Znのピークが確認された。電池特性評価は実施例1と同様におこなった。

## 【0017】実施例3

実施例1の塩化ニッケルの代わりに塩化コバルトを用いて電解浴を建浴し後は実施例1と同様にめっきした。メッキ皮膜は膜厚22μmでCo43%Sn54%P3%含有した物が得られた。X線回折により皮膜組成を同定したところCo、Co-P、Snのピークが確認された。電池評価は実施例1と同様に行った。

## 【0018】実施例4

実施例1で析出した皮膜をアルゴン雰囲気中で600℃5分間加熱した。加熱後メッキ皮膜をX線回折により同定したところNi-PとNi<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>の金属間化合物の

混合物となっていた。電池評価は実施例1と同様に実施した。

## 【0019】実施例5

塩化ニッケル35g/L塩化第2錫35g/L酒石酸ナトリウムカリウム60g/L水素化硼素ナトリウム2.3g/Lを水に溶解しNaOHでpH12.5に調整しNi-Sn-B無電解メッキ浴を作成した。電解銅箔を通常の触媒化処理の後、弱く攪拌したメッキ浴に40℃で10分間浸漬した。メッキ皮膜は膜厚15μmでNi47%Sn52%B1%含有した物が得られた。X線回折により皮膜組織を同定したところNi、Ni-B、Snのピークが確認された。電池評価は実施例1と同様に実施した。

## 【0020】実施例6

硫酸インジウム5g/L EDTA・2Na7g/Lトリエタノールアミン3g/L水素化硼素ナトリウム2g/Lを水に溶解し無電解インジウム浴を作成した。電解銅箔を通常の触媒化処理の後、弱く攪拌しpH9.5で80℃に維持したメッキ浴に10分間浸漬した。メッキ皮膜は膜厚20μmであった。アルゴン雰囲気下で450℃で3分間熱処理を実施した。X線回折により皮膜組成を同定したところη相とδ相が確認できた。電池評価は

実施例1と同様に実施した。

【0021】実施例7

実施例1と同様にめっきした皮膜の上から市販されている通常の無電解ニッケルメッキ浴を用いて65℃で3分間めっきした。メッキ皮膜はNi-Sn-P皮膜の上にNi-P皮膜が2μmメッキされた2層構造となっていた。電池評価は実施例1と同様に実施した。

【0022】

【発明の効果】本発明では、①容量密度の大きな負極材料を無電解法で簡単に製造できる。

②導電剤等使用しないで銅箔に直接電着させるので導電性良好である。

③銅箔と一体化しているので取り扱い容易である。

④B、P等が多量に皮膜中に取り込まれることでリチウムの挿入脱離に伴う結晶の膨張収縮を緩和させることが可能である。